

T S1/9

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000596770

WPI Acc No: 1968-30986Q/196800

**Gels of metal acrylates as high temperature lubricants**

Patent Assignee: TRW INC (THOP )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 1560598	A				196800	B
DE 1644976	B				197141	

Priority Applications (No Type Date): FR 139031 A 19680207

Abstract (Basic): FR 1560598 A

A lubricant for use at high temperatures, consisting of an aqueous gel of poly (metal acrylates) (a), which is saturated with water or an aqueous solution of polyvinyl alcohol (b).

Suitable for use in the extrusion and forging of refractory metals such as titanium, molybdenum, tantalum, tungsten, niobium and their alloys.

(a) polymers or interpolymers of preferably, acrylates of Ca, Ba, Mg or Mn. The polymers are made by reacting acrylic acid with the metal carbonate, and then polymerising in the presence of a peroxide type catalyst generating free radicals at 100 to 105 deg.C. The polymer precipitates as a spongy mass which is then dried and powdered. The polymer should have a co-efficient of function less than 0.030. (b) 1 to 5 times its weight of water or polyvinyl alcohol solution is added to the powdered polymer and after time for the water or solution to be absorbed, the excess is decanted off leaving a soft gel.

Title Terms: GEL; METAL; HIGH; TEMPERATURE; LUBRICATE

Derwent Class: A00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F04; A12-W02

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 01- 034 074 075 076 230 231 244 245 501 644 688 720 721

?

(51) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

(52) DEUTSCHES PATENTAMT



(52) Deutsche Kl.: 23 c, 1/01

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

(44)

# Auslegeschrift 1 644 976

Aktenzeichen: P 16 44 976.6-43 (T 35790)

Anmeldetag: 31. Januar 1968

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 14. Oktober 1971

(30) Ausstellungsriorität: —

(31) Unionspriorität

(32) Datum: —

(33) Land: —

(34) Aktenzeichen: —

(54) Bezeichnung: Hochtemperaturschmiermittel

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: TRW Inc., Redondo Beach, Calif. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Staeger, S., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

(72) Als Erfinder benannt: Lubowitz, Hyman Ralph, Redondo Beach; Ogren, John Roger, La Palma; Kendrick, William Powell, Manhattan Beach; Calif. (V. St. A.)

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
—

Die Erfindung bezieht sich auf neue Hochtemperaturschmiermittel, wie sie beim Strangpressen und Schmieden von Metall verwendet werden. Sie bezieht sich insbesondere auf die Verwendung von Polymetallacrylaten als Hochtemperaturschmiermittel.

Hochschmelzende Metalle, wie z. B. Titan, Molybdän, Tantal, Wolfram, Niob und rostfreie Stähle, die bei bestimmten technischen Anwendungen bei extrem hohen Arbeitstemperaturen verwendet werden, gehören zu den am wenigsten duktilen bekannten Metallen. Eine Verarbeitung dieser hochschmelzenden Metalle wird am besten durch Strangpressen bewerkstelligt, weil große gleichmäßige Durchmesserverringerungen in einem Zustand totaler Kompression stattfinden. Jedoch ist das Strangpressen bei erhöhten Temperaturen nur mit beschränktem Erfolg möglich. Die Hauptprobleme ergeben sich aus einer übermäßigen Düsenabnutzung und der Knüppelbehälterschmierung. Fette und Seifen, die früher verwendet wurden, sind nicht sehr zufriedenstellend, und zwar wegen der Pyrolyse und der Verflüchtigung der genannten Substanzen bei den hohen Temperaturen, welche bei der Verformung des Metalls auftreten. Andere Schmiermittel, wie z. B. phosphatische Oxyde, kolloidales Siliciumdioxyd oder Seifenstein, sind bei höheren Temperaturen stabiler, aber sie ergeben keine ausreichende Schmierung.

Die Hochtemperaturschmiermittel gemäß der Erfindung bestehen aus wässrigen Gelen von Polymetallacrylaten. Beim Erhitzen dieser Gele wird Wasserdampf entwickelt, welcher die Luft aus der unmittelbaren Nachbarschaft des Werkstücks und des Schmiermittels wegspült. Das Wasser in dem Gel wirkt auch als Solvatisierungsmittel, das den Polymerketten eine Beweglichkeit verleiht, so daß das Polymer das Werkstück beschichten kann. Die weitere Erhitzung auf hohe Temperaturen pyrolysiert das Polymer in einen schützenden Metallocyxydbelag auf einem kohlenstoffhaltigen Substrat. Dieses besondere Gemisch aus Pyrolyseprodukten ergibt die schmierende Oberfläche, die für das Strangpressen und Schmieden von Metallen bei hohen Temperaturen erforderlich ist.

Die Polymetallacrylate gemäß der Erfindung werden ganz allgemein durch Umsetzen von Acrylsäure und einem Metallcarbonat unter Bildung eines Metallacrylats, von Wasser und von Kohlendioxyd hergestellt. Die Polymerisation wird dadurch bewerkstelligt, daß man das Metallacrylat bei einer Temperatur zwischen annähernd 100 und 105°C in Anwesenheit eines Peroxydfreiradikalkatalysators polymerisiert. Das polymerisierte Metallacrylat fällt als schwammige Masse aus, welche getrocknet und pulverisiert wird. Die gemäß dem obigen Verfahren hergestellten Mischpolymeren besitzen ebenfalls außergewöhnliche Schmiereigenschaften.

#### Beispiel

Das Kalziumacrylatmonomere wird dadurch hergestellt, daß man 72,06 Teile Acrylsäure (Fp. 12 bis 14°C) in 500 Teilen Wasser auflöst und annähernd 55,05 Teile Kalziumcarbonat langsam zu der Acrylsäurelösung zugibt. Die Lösung wird während der Zugabe des Kalziumcarbonats und dann noch weitere 4 Stunden fortlaufend gerührt. Das nicht umgesetzte Kalziumcarbonat wird aus der Lösung absitzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit filtriert. Das Kalziumacrylatmonomere wird aus der filtrierten überstehenden Flüssigkeit durch Zusatz eines gleichen

Volumens Aceton ausgefällt. Die Ausfällung wird dann abfiltriert, dreimal mit Aceton gewaschen und über Nacht trocknen gelassen.

Aus dem Kalziumacrylatmonomeren wird das Polymetallacrylat auf folgende Weise hergestellt: Man mischt 10 Teile des getrockneten Kalziumacrylatmonomeren mit 100 Teilen Wasser. Die Lösung wird gerührt, bis sie gut gemischt ist, und dann in einem Destillationskolben 10 Minuten auf Rückfluß gehalten. Annähernd 2 Tropfen t-Butylperbenzoat je 100 ml Lösung werden dem Destillationskolben zugegeben, und das Gemisch wird weitere 10 Minuten auf Rückfluß gehalten. Den Kolben läßt man dann auf Raumtemperatur abkühlen. Es wird das weiße, gummiartige Polymetallacrylat dem Reaktionskolben entnommen. Die Ausfällung wird dann gewaschen, getrocknet und auf die gewünschte Größe gemahlen.

Wenn das Polymetallacrylatpulver für eine Verwendung fertig ist, dann wird es mit der 1- bis 5fachen Gewichtsmenge Wasser gemischt. Es wurde weiterhin gefunden, daß wässrige Lösungen von Polyvinylalkohol, die Polyvinylalkohol in einem Bereich bis zur Sättigung enthalten, zufriedenstellende Trägerflüssigkeiten sind. Überschüssiges Wasser kann einfach dadurch entfernt werden, daß man die überstehende Flüssigkeit abgießt; der Rest ist ein weiches, kittartiges Gel.

Obwohl zahlreiche Polymetallacrylate möglich sind, werden nur diejenigen in Betracht gezogen, die Reibungskoeffizienten unterhalb annähernd 0,030 besitzen. In der folgenden Tabelle sind Vergleichszahlen für verschiedene Polymetallacrylate angegeben.

Schmiermittel mit Wasser	Reibungskoeffizient	Dauer in Sekunden
Polykalziumacrylat .....	0,008	2,1
Polybariumacrylat .....	0,022	5,2
Polymagnesiumacrylat .....	0,011	4,2
Polymanganacrylat .....	0,010	2,4
Polykupferacrylat .....	0,180	2,5
Polykobaltacrylat .....	0,052	1,1
Polyzinnacrylat .....	0,120	2,2
Phosphatische Oxyde .....	0,052	0,7
Kolloidales Siliciumdioxyd ..	0,056	1,0

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß Polymetallacrylat, Polybariumacrylat, Polymagnesiumacrylat und Polymanganacrylat ausgezeichnete Reibungskoeffizienten zeigen, die beträchtlich unterhalb der willkürlich angenommenen Reibungskoeffizientengrenze von ungefähr 0,030 liegen.

Zusätzlich zu den außergewöhnlichen Schmiereigenschaften können die obenerwähnten bevorzugten wässrigen Gele auch leicht und einfach auf die Oberfläche von Strangpreßdüsen aufgebracht werden. Die Gele können auf die Düse aufgestrichen, aufgeschmiert oder aufgespritzt werden. Es wurde festgestellt, daß eine verbesserte Haftung der Gele an den Strangpreßdüsen dann eintritt, wenn die wässrigen Gele Polyvinylalkohol enthalten. Weiterhin sind die Gele nicht brennbar, nicht giftig und nicht hygrokopisch. Weiterhin zersetzen sich die Gele nicht unter Bildung von Gasen oder Produkten, die in mäßigen Mengen schon gesundheitsschädliche Wirkungen für das Arbeitspersonal hervorrufen können.

## Patentansprüche:

1. Schmiermittel für Hochtemperaturzwecke, insbesondere für das Strangpressen von hochschmelzenden Metallen, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem wäßrigen Gel aus Polymetallacrylaten, welches gegebenenfalls mit

Wasser oder mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol gesättigt ist, besteht.

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Polymetallacrylat Polykalziumacrylat, Polybariumacrylat, Polymagnesiumacrylat, Polymanganacrylat oder ein Mischpolymer davon enthält.